

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-019489

(43)Date of publication of application : 26.01.1999

(51)Int.Cl.

B01D 65/06
B01D 63/02
B01D 69/12
B01D 71/16
B01D 71/56
B01D 71/68
C02F 1/44

(21)Application number : 09-187327

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 27.06.1997

(72)Inventor : MARUI KAZUNARI
KUMANO ATSUO

(54) METHOD FOR WASHING MEMBRANE MODULE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make it possible to restore the performance of a membrane module without deteriorating its membrane by washing the membrane module with a first washing liquid contg. a metal ion sealant adjusted to acidity and flushing the same, then washing the membrane module with a second washing liquid contg. perborate regulated to weak alkalinity.

SOLUTION: The washing liquid is used in a pH area where the deterioration of the membrane hardly occurs in the case the membrane module to be used for a purification treatment of natural water, such as river water or ground water is going to be restored. As a first step, the metal ions are desorbed from the membrane surface by the first washing liquid contg. the metal ion sealant adjusted to a pH of 2.0 to 4.5 and thereafter the first washing liquid is flushed away sufficiently by using pure water and the metal ions which acceleratively deteriorate the membrane at the time of washing are so removed as not to coexist by the weakly alkaline agent to be used for the second washing liquid. The membrane is thereafter treated by the second washing liquid which contains the perborate of the second step and is adjusted to the pH of 8.5 to 9.5 so as to remove the foulant derived from org. matter.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of 26.01.2006

BEST AVAILABLE COPY

rejection]

[Kind of final disposal of application other
than the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JAPANESE [JP,11-019489,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE
INVENTION TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE DESCRIPTION OF DRAWINGS
DRAWINGS

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] On the film front face in the membrane module used for water purification processing of natural water, such as river water and an underground water, this invention relates to the washing approach of recovering modularity ability, without the membrane module from which membraneous ability, such as a rise of membrane module differential pressure, and the amount fall of water penetration, change of an elimination factor, changed degrading the film, when the fouling matter carries out self-possessed deposition.

[0002]

[Description of the Prior Art] Recently, in water purification processing of natural water, such as river water and an underground water, the art which applies a membrane-separation technique as an art replaced with coagulation sedimentation attracts attention.

[0003] The water purification processing by membrane separation is an art which collects the water which supplied non-purified water and was purified by the secondary from the primary film side. In order to use water purification efficiently, processing of high recovery is required. Therefore, the concentration liquid condensed by high concentration contacts a primary film side. If water purification processing of a membrane module is continued, FAURANTO in concentration liquid will carry out self-possessed deposition, and will cause the rise of module differential pressure, and the fall of the amount of water penetration and change of an elimination factor to a film surface. For this reason, if change of the above-mentioned characteristic value reaches fixed conditions, it is necessary to wash a membrane module. In addition, module differential pressure here is the difference of the supply water pressure force of module differential pressure, and a retentate pressure.

[0004] As an approach of washing the membrane module to which the engine performance fell by self-possessed deposition of the fouling matter, and recovering modularity ability, the physical washing approach which carries out scrubbing of the film surface with the approach of carrying out Flushing or air is periodically performed by the high-speed style. Moreover, even if it performs the above-mentioned washing approach, when degradation is remarkable and the engine-performance recovery by washing is inadequate, chemical washing by chemicals, such as a citric acid, and a sodium hydroxide, a sodium hypochlorite, is performed. Moreover, as washing by processing of pulp waste water etc., the washing approach by the perboric acid salt of strong-base nature is indicated by JP,55-75706,A. And the approach of washing the film of the copolymer which uses a polyacrylonitrile and acrylonitrile as a principal component with the mixed liquor of ethylenediaminetetraacetic acid and sodium perborate is indicated by JP,54-23080,A.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in scrubbing with Flushing or air, the table section is mainly removed outside FAURANTO and removal of FAURANTO near the film front face is not fully performed, but a non-removed object may accumulate and it may grow up. Moreover, since chemical decomposition is not made, it may become impossible recovering membraneous ability. Although metaled ion especially iron, manganese, etc. are removable in washing by the citric-acid solution of a sequestering agent, removal of FAURANTO of the organic substance is difficult. In washing by the sodium-hydroxide solution, although it is effective in

removal of a suspended matter component, removal of a calcium salt and a metal ion is difficult. Although it is effective in disassembly of the organic substance in washing by the sodium-hypochlorite solution, the effectiveness is reduced under metal ion coexistence. In washing by the perboric acid salting in liquid independent, when there is a possibility of degrading the film for a high alkali solution and the metal ion lives together in FAURANTO, the film is degraded accelerative. The metal ion which did not build the chelate desorbed from FAURANTO with ethylenediaminetetraacetic acid with washing by ethylenediaminetetraacetic acid and the mixed solution of a perboric acid salt acts on the reaction time in a perboric acid salt as a catalyst, and the film is degraded accelerative.

[0006] When the membrane module which carried out long-term continuous running, especially the membrane module which a metal ion and the organic substance live together and serves as fouling are washed, by the conventional drug solution washing, FAURANTO cannot fully be removed for the reason of the preceding clause. When the conventional drug solution washes the membrane module which carried out water purification processing of the natural water, such as river water and an underground water, especially, the effectiveness of engine-performance recovery is small.

[0007] Moreover, by film like a cellulose acetate system and a polyamide system, if chemical washing is carried out in a strong base and a strong acid field, although removal of FAURANTO can be performed, it may degrade the film and it may become impossible to engine-performance recover it. In an alkaline penetrant remover still like a perboric acid salt, when metal ions, such as iron and manganese, live together in FAURANTO, the film deteriorates accelerative.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to wash effectively the membrane module which carried out degradation and to carry out engine-performance recovery, after it washes this invention by the 1st penetrant remover containing the sequestering agent adjusted to acidity and it fully flushes the 1st penetrant remover with pure water, it is the washing approach of two steps which wash by the 2nd penetrant remover containing the perboric acid salt adjusted to alkalescence.

[0009] In washing by this approach, a penetrant remover is used in pH region it is hard to make degradation of the film start, a metal ion is desorbed from a film surface by the 1st penetrant remover containing a sequestering agent as the 1st step, and the 1st penetrant remover is fully flushed, and it removes so that the metal ion which degrades the film accelerative in the weak alkali chemicals used for the 2nd penetrant remover at the time of washing may not be made to live together. Then, engine-performance recovery of a membrane module is attained, without removing FAURANTO of the organic substance origin and degrading the film by the 2nd penetrant remover containing the perboric acid salt of the 2nd step.

[0010] Especially the film material and membrane structure are not limited for the membrane module in this invention. For example, bipolar membrane, such as asymmetric membrane of a cellulose acetate system and a polyamide system, and a polyamide system, a polysulfone system, is mentioned.

[0011] If the sequestering agent of the 1st penetrant remover in this invention blocks a metal ion, there will be especially no limitation. For example, a citric acid, ammonium citrate, a sodium citrate, etc. are mentioned. A citric acid and ammonium citrate are mentioned preferably. Although especially the concentration of the above-mentioned sequestering agent is not limited, its 3.0 or less % of the weight 1.0 % of the weight or more is desirable. Moreover, in order not to degrade the film, as for pH of a penetrant remover, 4.5 or less [2.0 or more] are desirable. As for pH, 4.0 is more desirable in order to suppress degradation of the film to the minimum.

[0012] There are sodium perborate, perboric acid ammonium, etc. in the perboric acid salt of the 2nd penetrant remover in this invention. Sodium perborate is mentioned preferably. A cleaning effect becomes large so that the concentration of a perboric acid salt is high in the case of this application, although especially the concentration of a perboric acid salt is not limited, but since the film will deteriorate if too high, 3.0 or less % of the weight is desirable. On the other hand, since sufficient cleaning effect to recover the membrane module engine performance will not be acquired if the concentration of a perboric acid salt is low, 0.5 % of the weight or more is desirable. 2.5 or less % of the weight is mentioned 2.0% of the weight or more more preferably. Moreover, in order that the above-mentioned perboric acid salt may not degrade the film, as for pH of a penetrant remover, 9.5

or less [8.5 or more] are desirable. In order to suppress degradation of the film to the minimum, as for pH, 9.0 or less are more desirable.

[0013] The washing conditions in this invention are suitably determined by the property of a membrane module, and the configuration. A penetrant remover flow direction has desirable flow directions or such combination from a concentration port and/or a concentration port to [from a supply port] a supply port. Although especially a penetrant remover flow rate is not limited, 1.5 or more L/min and 15 L/min or less are desirable. Penetrant remover temperature has 20 degrees C or more desirable 50 degrees C or less. A washing cycle has the desirable repeat of circulation, immersion, or circulation and immersion. Although especially washing time amount is not limited, its 2 - 20 hours are desirable.

[0014]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to these.

[0015] The nano filtration membrane module (Toyobo Co., Ltd. make) using an example 1 polyamide system unsymmetrical hollow fiber was used, the membrane filter was used for pretreatment, and real river water was processed for about one year by one pass operation at 90% of recovery. Periodical Flushing was carried out. The Flushing conditions were carried out once by one 4 to 5 times the flow rate of the flow rate at the time of processing of this every 2 hours. the early stages of operation -- 0.35kg/cm² of module differential pressure it was -- although -- after long-term continuous-running termination and module differential pressure -- 1.5kg/cm² It became.

[0016] the 2-% of the weight citric-acid penetrant remover adjusted to pH4.0 with ammonia as the 1st penetrant remover about this membrane module -- using it -- the penetrant remover temperature of 25 degrees C -- repeat washing was carried [the penetrant remover] out for immersion from the modular supply port 3 times for 40 minutes with circulation for a sink and 20 minutes in amount of liquid flows 2 L/min to the concentration port. A sodium perborate penetrant remover is used 2% of the weight adjusted to pH9.0 with the hydrochloric acid as the 2nd penetrant remover after flushing the 1st penetrant remover with pure water for flow rate 17 L/min and 1 hour, and it is amount of liquid flows 2 L/min from a modular supply port to a concentration port at the penetrant remover temperature of 30 degrees C. Circulation washing was carried out for the penetrant remover for sink 5 hours.

[0017] The module differential pressure of the membrane module washed by the above-mentioned washing approach became 0.43kg/cm². The recovery factor of the module differential pressure by washing was defined by the bottom type, and turned into 92% of recovery factor.

[Equation 1]

回復率 (%)

$$= \left(1 - \frac{\text{洗浄後のモジュール差圧} - \text{運転初期のモジュール差圧}}{\text{運転終了後のモジュール差圧} - \text{運転初期のモジュール差圧}} \right) \times 100$$

[0018] The 2-% of the weight citric-acid penetrant remover adjusted to pH4.0 with ammonia is used using other membrane modules used by long-term continuous running of example of comparison 1 example 1, and it is amount of liquid flows 2 L/min from a modular supply port to a concentration port at the penetrant remover temperature of 25 degrees C. Repeat washing was carried [the penetrant remover] out for 40-minute immersion 3 times with sink and 20-minute circulation.

[0019] The module differential pressure of the membrane module washed by the above-mentioned washing approach is 1.1kg/cm². It became. The recovery factor by washing was 23%.

[0020] The sodium-hydroxide penetrant remover adjusted to pH9.0 is used using other membrane modules used by long-term continuous running of example of comparison 2 example 1, and it is amount of liquid flows 2 L/min from a modular supply port to a concentration port at the penetrant remover temperature of 25 degrees C. Circulation washing was carried out for the penetrant remover for sink 1 hour.

[0021] The module differential pressure of the membrane module washed by the above-mentioned washing approach is 1.2kg/cm². It became. The recovery factor by washing was 15%.

[0022] Make the inside of a membrane module full of water, and the air of 60m³/h was made to flow into a concentration port for 30 seconds from a modular supply port using other membrane modules

used in the example of comparison 3 example 1, in order to remove the affix in a module, it let water flow from the modular supply port flow rate 17 L/min and three parts to the concentration port with pure water, and the breakaway object was extruded and washed, and this was repeated 35 times. [0023] The module differential pressure of the membrane module washed by the above-mentioned washing approach is 0.8kg/cm². It became. The recovery factor by washing was 54%.

[0024]

[Table 1]

	洗浄方法	モジュール重量回復率
実施例 1	第 1 洗浄液 : 2 重量%クエン酸 (pH 4) 第 2 洗浄液 : 2 重量%過ホウ酸ナトリウム (pH 9)	9 2 %
比較例 1	2 重量%クエン酸 (pH 4)	2 3 %
比較例 2	水酸化ナトリウム (pH 9)	1 5 %
比較例 3	エアースクラビング	5 4 %

[0025] About the hollow fiber of the membrane module used by long-term continuous running of example 2 example 1, the 2-% of the weight citric-acid penetrant remover adjusted to pH4.0 with ammonia was used as the 1st penetrant remover, and shaking immersion was carried out at the penetrant remover temperature of 25 degrees C for 18 hours. Then, after flushing the 1st penetrant remover enough with pure water, the sodium perborate penetrant remover was used 2% of the weight adjusted to pH9.0 with the hydrochloric acid as the 2nd penetrant remover, and shaking immersion was carried out at the penetrant remover temperature of 30 degrees C for 18 hours.

[0026] The rate of change of the water permeate flow of a hollow fiber was 101% before and behind the above-mentioned washing. From the scanning electron microscope (omitting SEM) photograph, exposure on the front face of the film was observed after washing (drawing 1).

Rate-of-change (%) =(water permeate flow after washing)/(water permeate flow before washing)

x100[0027] About the hollow fiber of the membrane module of example of comparison 4 example 2, the 2-% of the weight citric-acid penetrant remover adjusted to pH4.0 with ammonia was used, and shaking immersion was carried out at the penetrant remover temperature of 25 degrees C for 18 hours.

[0028] The rate of change of the water permeate flow of a hollow fiber was 87% before and behind the above-mentioned washing. The exposure on the front face of the film was not observed after washing from a SEM photograph (drawing 2).

[0029] About the hollow fiber of the membrane module of example of comparison 5 example 2, the mixed penetrant remover of the 2-% of the weight ethylenediaminetetraacetic acid and 2-% of the weight phosphoric-acid 3 sodium which were adjusted to pH9.0 with the hydrochloric acid was used, and shaking immersion was carried out at the penetrant remover temperature of 25 degrees C for 18 hours.

[0030] The rate of change of the water permeate flow of a hollow fiber was 86% before and behind the above-mentioned washing. The exposure on the front face of the film was not observed after washing from a SEM photograph (drawing 3).

[0031]

[Table 2]

	洗浄方法	透過水量の変化率
実施例 2	第 1 洗浄液 : 2 重量%クエン酸 (pH 4) 第 2 洗浄液 : 2 重量%過ホウ酸ナトリウム (pH 9)	1 0 1 %
比較例 4	2 重量%クエン酸 (pH 4)	8 7 %
比較例 5	2 重量%エチレンジアミン四酢酸および 2 重量%リン酸三ナトリウムの混合液 (pH 9)	8 6 %

[0032] the nano filtration film with which the separation barrier layer which consists of a bridge formation poly piperazine amide which was made to carry out the interfacial polymerization of a piperazine and the trimesic acid chloride to the outside surface of the hollow filament supporting lamella of a polysulfone system as an example 3 compound hollow fiber based on JP,8-281085,A, and was obtained was formed -- using -- a small nano filtration membrane module (Toyobo Co., Ltd. make) -- producing -- the water temperature of 12 degrees C to a supply pressure 2.3 to 2.5kg/cm²,

and 15 degrees C -- 80% of recovery -- one-month continuation water flow of tap water -- having carried out . The water permeate flows in early stages of operation were 490L / day. The water permeate flows after continuous running were 230L / day.

[0033] About this membrane module, the 2-% of the weight citric-acid penetrant remover adjusted to pH4.0 with ammonia as the 1st penetrant remover was used, and repeat washing was carried out for immersion 3 times with circulation at the penetrant remover temperature of 25 degrees C for 40 minutes for 20 minutes. After flushing the 1st penetrant remover with pure water for flow rate 17 L/min and 1 hour, the sodium perborate penetrant remover was used 2% of the weight adjusted to pH9.0 with the hydrochloric acid as the 2nd penetrant remover, and circulation washing was carried out at the penetrant remover temperature of 30 degrees C for 5 hours.

[0034] The water permeate flow was recovered after the above-mentioned washing till 462L / day.

[0035] On example of comparison 6 example 3, and these conditions, continuation water flow of tap water was carried out to the membrane module. The water permeate flows in early stages of operation were 490L / day. The water permeate flows after continuation water flow were 230L / day.

[0036] The 2-% of the weight citric-acid penetrant remover adjusted to pH4.0 with ammonia was used, and repeat washing was carried out for immersion 3 times with circulation at the penetrant remover temperature of 25 degrees C for 40 minutes for 20 minutes.

[0037] The water permeate flow became 328L / day after the above-mentioned washing.

[0038]

[Table 3]

	洗浄方法	透過水量の回復率
実施例 3	第 1 洗浄液 : 2 重量%クエン酸 (pH 4) 第 2 洗浄液 : 2 重量%過ホウ酸ナトリウム (pH 9)	89 %
比較例 6	2 重量%クエン酸 (pH 4)	38 %

[0039]

[Equation 2]

$$\text{回復率 (\%)} = \left(1 - \frac{\text{洗浄後の透過水量} - \text{運転初期の透過水量}}{\text{運転後の透過水量} - \text{運転初期の透過水量}} \right) \times 100$$

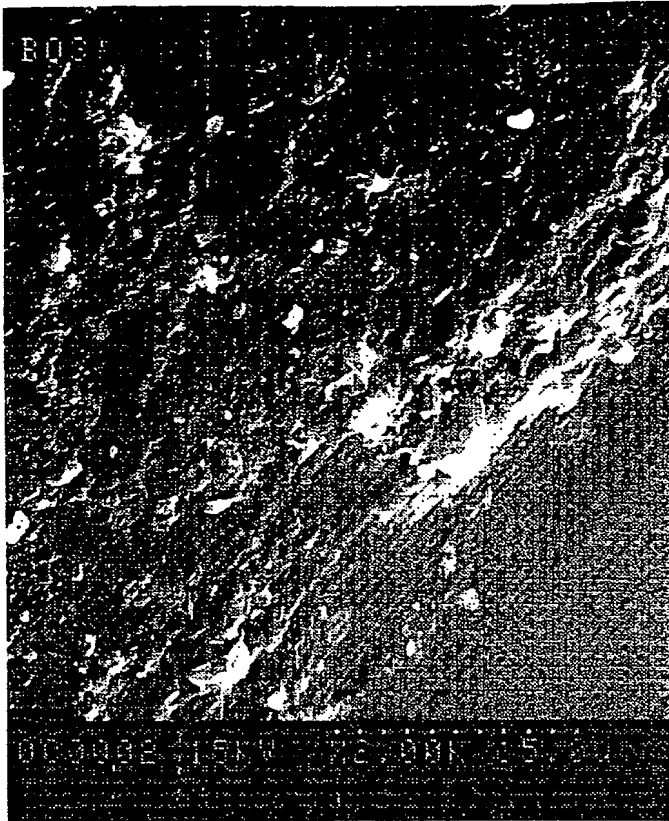
[0040]

[Effect of the Invention] It became possible for the washing approach of the membrane module by this invention to recover the membrane module engine performance effectively in the case of the membrane module of the membrane module in which the fouling matter carried out self-possessed deposition which especially a metal ion and the organic substance live together, and serves as fouling, without degrading the film.

[Translation done.]

Drawing selection drawing 1

図面代用写真



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-19489

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月26日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

B 0 1 D 65/06
63/02
69/12
71/16
71/56

B 0 1 D 65/06
63/02
69/12
71/16
71/56

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-187327

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月27日

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 丸井 一成

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 熊野 淳夫

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 膜モジュールの洗浄方法

(57) 【要約】

【課題】 河川水や地下水などの自然水の浄水処理に使用された膜モジュールの膜を劣化させることなくモジュール性能を回復させる洗浄方法を提供する。

【解決手段】 膜モジュールを洗浄してモジュール性能を回復させる洗浄方法において、はじめに酸性に調整された金属イオン封鎖剤を含有する第1洗浄液で洗浄し、次に弱アルカリ性に調整された過ホウ酸塩を含有する第2洗浄液を用いて洗浄する洗浄方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 膜モジュールの洗浄方法において、酸性に調整された金属イオン封鎖剤を含有する第 1 洗浄液で洗浄し、次に弱アルカリ性に調整された過ホウ酸塩を含有する第 2 洗浄液で洗浄することを特徴とする膜モジュールの洗浄方法。

【請求項 2】 第 1 洗浄液の pH の範囲が 2.0 以上 4.5 以下である請求項 1 に記載の洗浄方法。

【請求項 3】 第 2 洗浄液の pH の範囲が 8.5 以上 9.5 以下である請求項 1 又は 2 に記載の洗浄方法。

【請求項 4】 過ホウ酸塩の濃度が 0.5 重量%以上 3.0 重量%以下である請求項 1 から 3 のいずれかに記載の洗浄方法。

【請求項 5】 金属イオン封鎖剤がクエン酸塩である請求項 1 から 4 のいずれかに記載の洗浄方法。

【請求項 6】 膜素材が酢酸セルロース系もしくはポリアミド系の非対称膜である請求項 1 から 5 のいずれかに記載の洗浄方法。

【請求項 7】 膜素材がポリアミド系もしくはポリスルホン系の複合膜である請求項 1 から 5 のいずれかに記載の洗浄方法。

【請求項 8】 膜モジュールが中空糸膜モジュールである請求項 1 から 7 のいずれかに記載の洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は河川水や地下水などの自然水の浄水処理に使用された膜モジュール内の膜表面に、ファウリング物質が沈着堆積することによって、膜モジュール差圧の上昇や、透水量低下、除去率の変化など膜性能の変化した膜モジュールを膜を劣化させることなくモジュール性能を回復させる洗浄方法に関する。

【0002】

【従来の技術】最近、河川水や地下水等の自然水の浄水処理において、凝集沈殿に代わる処理方法として膜分離技術を適用する処理方法が注目されている。

【0003】膜分離による浄水処理は膜の 1 次側より未浄化水を供給し 2 次側に浄化された水を回収する処理方法である。効率的に浄水を使用するために高回収率の処理が要求される。そのため膜の 1 次側には高濃度に濃縮された濃縮液が接触する。膜モジュールの浄水処理を継続すると、濃縮液中のファウラントが膜面に沈着堆積し、モジュール差圧の上昇や、透水量の低下、除去率の変化を引き起こす。このため上記の特性値の変化が一定条件に達すると膜モジュールを洗浄する必要がある。なお、ここでのモジュール差圧とはモジュール差圧の供給水圧力と濃縮水圧力の差である。

【0004】ファウリング物質の沈着堆積により性能が低下した膜モジュールを洗浄しモジュール性能を回復させる方法として、定期的に高流速で膜面をフラッシングする方法や空気ですクラビングする物理的な洗浄方法が

行われている。また、上記洗浄方法をおこなっても性能低下が著しく洗浄による性能回復が不十分である場合、クエン酸や水酸化ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウム等の薬品による化学的洗浄がおこなわれている。またバルブ廃水等の処理での洗浄として、強アルカリ性の過ホウ酸塩による洗浄方法が特開昭 55-75706 号公報に開示されている。そしてエチレンジアミン四酢酸と過ホウ酸ナトリウムの混合液にて、ポリアクリロニトリルやアクリロニトリルを主成分とする共重合体の膜を洗浄する方法が特開昭 54-23080 号公報に開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながらフラッシングや空気によるスクラビングでは、ファウラントの外表部が主として除去され膜表面近傍のファウラントの除去は十分に行われず、未除去物が累積、成長する場合がある。また化学的な分解がなされないため膜性能が回復不能となる場合がある。金属イオン封鎖剤のクエン酸溶液による洗浄では、金属のイオン、特に鉄、マンガン等は除去可能であるが、有機物のファウラントの除去は困難である。水酸化ナトリウム溶液による洗浄では、濁質成分の除去には有効であるが、カルシウム塩、金属イオンの除去は困難である。次亜塩素酸ナトリウム溶液による洗浄では、有機物の分解には有効であるが、金属イオン共存下ではその効果は低減する。過ホウ酸塩溶液単独による洗浄では、高アルカリ溶液のため膜を劣化させる恐れがあり、またファウラントに金属イオンが共存している場合は膜を加速的に劣化させる。エチレンジアミン四酢酸と過ホウ酸塩の混合溶液による洗浄では、エチレンジアミン四酢酸によりファウラントから脱離したキレートをつくらなかった金属イオンが過ホウ酸塩での反応時に触媒として作用し膜を加速的に劣化させる。

【0006】長期連続運転した膜モジュール、特に金属イオンと有機物が共存してファウリングとなっている膜モジュールを洗浄した場合、前項の理由により従来の薬液洗浄では十分にファウラントを除去することができない。特に河川水や地下水などの自然水を浄水処理した膜モジュールを従来の薬液で洗浄した場合、性能回復の効果が小さい。

【0007】また酢酸セルロース系、ポリアミド系のような膜では、強アルカリ、強酸領域で薬品洗浄するとファウラントの除去はできるが、膜を劣化させ性能回復不可能となる場合がある。さらに過ホウ酸塩のようなアルカリ性洗浄液では、鉄やマンガンなどの金属イオンがファウラントに共存している場合、膜は加速的に劣化する。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は性能低下した膜モジュールを効果的に洗浄し性能回復するために、酸性に調整された金属イオン封鎖剤を含有する第 1 洗浄液で

洗浄し十分に純水にて第1洗浄液を洗い流したのち、弱アルカリ性に調整された過ホウ酸塩を含有する第2洗浄液で洗浄をおこなう2ステップの洗浄方法である。

【0009】この方法による洗浄では、膜の劣化を起こさにくいpH域で洗浄液を使用し、第1段階として、金属イオン封鎖剤を含む第1洗浄液により膜面から金属イオンを脱離させ、十分に第1洗浄液を洗い流し、第2洗浄液に使用される弱アルカリ剤で洗浄時に膜を加速的に劣化させる金属イオンを共存させないように除去する。その後、第2段階の過ホウ酸塩を含む第2洗浄液により、有機物由来のファウラントを除去し膜を劣化させることなく膜モジュールの性能回復が可能となる。

【0010】本発明における膜モジュールは、その膜素材および膜構造は特に限定されない。たとえば酢酸セルロース系、ポリアミド系の非対称膜やポリアミド系、ポリスルホン系などの複合膜が挙げられる。

【0011】本発明における第1洗浄液の金属イオン封鎖剤は金属イオンを封鎖するものであれば特に限定はない。たとえばクエン酸、クエン酸アンモニウム、クエン酸ナトリウムなどが挙げられる。好ましくはクエン酸、クエン酸アンモニウムが挙げられる。上記金属封鎖剤の濃度は特に限定されないが1.0重量%以上3.0重量%以下が好ましい。また膜を劣化させないために洗浄液のpHは2.0以上4.5以下が好ましい。膜の劣化を極小に抑えるためにはpHは4.0がより好ましい。

【0012】本発明における第2洗浄液の過ホウ酸塩には、過ホウ酸ナトリウム、過ホウ酸アンモニウムなどがある。好ましくは過ホウ酸ナトリウムが挙げられる。過ホウ酸塩の濃度は特に限定されないが、本願の場合、過ホウ酸塩の濃度が高いほど洗浄効果は大きくなるが、高すぎると膜が劣化するため3.0重量%以下が好ましい。一方、過ホウ酸塩の濃度が低いと膜モジュール性能を回復するのに十分な洗浄効果が得られないため0.5重量%以上が好ましい。より好ましくは2.0重量%以上2.5重量%以下が挙げられる。また上記過ホウ酸塩は膜を劣化させないために洗浄液のpHは8.5以上9.5以下が好ましい。膜の劣化を極小に抑えるためにはpHは9.0以下がより好ましい。

回復率(%)

$$= \left(1 - \frac{\text{洗浄後のモジュール差圧} - \text{運転初期のモジュール差圧}}{\text{運転終了後のモジュール差圧} - \text{運転初期のモジュール差圧}} \right) \times 100$$

【0018】比較例1

実施例1の長期連続運転で使用した他の膜モジュールを用いて、アンモニアにてpH4.0に調整した2重量%クエン酸洗浄液を使用し、洗浄液温度25℃にて、モジュールの供給ポートより濃縮ポートへ、液流量2L/minにて洗浄液を流し、20分循環と40分浸漬を3回繰り返し洗浄を実施した。

*【0013】本発明における洗浄条件は、膜モジュールの特性、形状により適宜決定される。洗浄液流れ方向は、供給ポートから濃縮ポート、および/または濃縮ポートから供給ポートへの流れ方向または、これらの組み合わせが好ましい。洗浄液流量は特に限定されないが、1.5L/min以上、15L/min以下が好ましい。洗浄液温度は20℃以上50℃以下が好ましい。洗浄サイクルは循環、浸漬、もしくは循環と浸漬の繰り返しが好ましい。洗浄時間は特に限定されないが2~20時間が好ましい。

【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0015】実施例1

ポリアミド系非対称中空糸膜を用いたナノろ過膜モジュール(東洋紡績株式会社製)を使用し、前処理に精密ろ過膜を用いて回収率90%でワンパス運転により約1年間実河川水の処理を実施した。定期的なフラッシングは実施した。フラッシング条件は2時間毎に1回、処理時の流量の4から5倍の流量にて実施した。運転初期はモジュール差圧0.35kg/cm²であったが、長期連続運転終了後、モジュール差圧は1.5kg/cm²になった。

【0016】この膜モジュールについて、第1洗浄液としてアンモニアにてpH4.0に調整した2重量%クエン酸洗浄液を使用し、洗浄液温度25℃にて、モジュールの供給ポートより濃縮ポートへ、液流量2L/minにて洗浄液を流し、20分間循環と40分間浸漬を3回繰り返し洗浄を実施した。純水にて流量17L/min、1時間、第1洗浄液を洗い流したのち、第2洗浄液として塩酸にてpH9.0に調整した2重量%過ホウ酸ナトリウム洗浄液を使用し、洗浄液温度30℃にてモジュールの供給ポートより濃縮ポートへ液流量2L/minにて洗浄液を流し5時間循環洗浄を実施した。

【0017】上記の洗浄方法で洗浄した膜モジュールのモジュール差圧は0.43kg/cm²となった。洗浄によるモジュール差圧の回復率は下式で定義され92%の回復率となった。

【数1】

【0019】上記の洗浄方法で洗浄した膜モジュールのモジュール差圧は1.1kg/cm²となった。洗浄による回復率は23%であった。

【0020】比較例2

実施例1の長期連続運転で使用した他の膜モジュールを用いて、pH9.0に調整した水酸化ナトリウム洗浄液を使用し、洗浄液温度25℃にてモジュールの供給ポー

トより濃縮ポートへ液流量2 L/min にて洗浄液を流し1時間循環洗浄を実施した。

【0021】上記の洗浄方法で洗浄した膜モジュールのモジュール差圧は1.2 kg/cm² となった。洗浄による回復率は15%であった。

【0022】比較例3

実施例1で使用した他の膜モジュールを用いて、膜モジュール内を満水にし60 m³/hの空気をモジュールの供給ポートより濃縮ポートへ30秒間流入させ、モジュール*

*ル内付着物を除去するために純水にてモジュールの供給ポートより濃縮ポートへ流量17 L/min、3分通水し、はく離物を押し出し洗浄しこれを35回繰り返した。

【0023】上記の洗浄方法で洗浄した膜モジュールのモジュール差圧は0.8 kg/cm² となった。洗浄による回復率は54%であった。

【0024】

【表1】

	洗浄方法	モジュール差圧回復率
実施例1	第1洗浄液：2重量%クエン酸 (pH4) 第2洗浄液：2重量%過ホウ酸ナトリウム (pH9)	92%
比較例1	2重量%クエン酸 (pH4)	23%
比較例2	水酸化ナトリウム (pH9)	15%
比較例3	エアースクラビング	54%

【0025】実施例2

実施例1の長期連続運転で用いた膜モジュールの中空糸膜について、第1洗浄液として、アンモニアにてpH4.0に調整した2重量%クエン酸洗浄液を使用し、洗浄液温度25℃にて、18時間振とう浸漬を実施した。その後、純水にて十分第1洗浄液を洗い流したのち、第2洗浄液として塩酸にてpH9.0に調整した2重量%過ホウ酸ナトリウム洗浄液を使用し、洗浄液温度30℃にて18時間振とう浸漬を実施した。

【0026】上記の洗浄の前後で中空糸膜の透過水量の変化率は101%であった。走査型電子顕微鏡（略してSEM）写真より、洗浄後、膜表面の露出が観察された（図1）。

変化率(%) = (洗浄後の透過水量) / (洗浄前の透過水量) × 100

【0027】比較例4

実施例2の膜モジュールの中空糸膜について、アンモニ*

※アにてpH4.0に調整した2重量%クエン酸洗浄液を使用し、洗浄液温度25℃にて18時間振とう浸漬を実施した。

【0028】上記の洗浄の前後で中空糸膜の透過水量の変化率は87%であった。SEM写真より洗浄後に膜表面の露出は観察されなかった（図2）。

【0029】比較例5

実施例2の膜モジュールの中空糸膜について、塩酸にてpH9.0に調整した2重量%エチレンジアミン四酢酸および2重量%リン酸三ナトリウムの混合洗浄液を使用し、洗浄液温度25℃にて18時間振とう浸漬を実施した。

【0030】上記の洗浄の前後で中空糸膜の透過水量の変化率は86%であった。SEM写真より洗浄後に膜表面の露出は観察されなかった（図3）。

【0031】

【表2】

	洗浄方法	透過水量の変化率
実施例2	第1洗浄液：2重量%クエン酸 (pH4) 第2洗浄液：2重量%過ホウ酸ナトリウム (pH9)	101%
比較例4	2重量%クエン酸 (pH4)	87%
比較例5	2重量%エチレンジアミン四酢酸および 2重量%リン酸三ナトリウムの混合液 (pH9)	86%

【0032】実施例3

複合中空糸膜として、特開平8-281085号公報に基づいて、ポリスルホン系の中空糸支持膜の外表面にビベラジンとトリメシン酸クロリドを界面重合させて得られた架橋ポリビベラジンアミドからなる分離活性層が形成されたナノろ過膜を用いて、小型のナノろ過膜モジュール（東洋紡績株式会社製）を作製し、供給圧力2.3から2.5 kg/cm²、水温12℃から15℃で、回収率80%にて水道水の1ヶ月間連続通水した。運転初期の透過水量は490 L/日であった。連続運転後の透過水量は230 L/日であった。

【0033】この膜モジュールについて、第1洗浄液と

してアンモニアにてpH4.0に調整した2重量%クエン酸洗浄液を使用し、洗浄液温度25℃にて20分循環と40分浸漬を3回繰り返し洗浄を実施した。純水にて流量17 L/min、1時間、第1洗浄液を洗い流したのち、第2洗浄液として塩酸にてpH9.0に調整した2重量%過ホウ酸ナトリウム洗浄液を使用し、洗浄液温度30℃にて5時間循環洗浄を実施した。

【0034】上記の洗浄後、透過水量は、462 L/日まで回復した。

【0035】比較例6

実施例3と同条件にて、膜モジュールに水道水の連続通水を実施した。運転初期の透過水量は490 L/日であ

った。連続通水後の透過水量は230L/日であった。
 【0036】アンモニアにてpH4.0に調整した2重量%クエン酸洗浄液を使用し、洗浄液温度25℃にて20分循環と40分浸漬を3回繰り返し洗浄を実施した。*

*【0037】上記の洗浄後、透過水量は、328L/日となった。
 【0038】
 【表3】

	洗浄方法	透過水量の回復率
実施例3	第1洗浄液：2重量%クエン酸（pH4） 第2洗浄液：2重量%過ホウ酸ナトリウム（pH9）	89%
比較例6	2重量%クエン酸（pH4）	38%

【0039】

※10※【数2】

$$\text{回復率}(\%) = \left(1 - \frac{\text{洗浄後の透過水量} - \text{運転初期の透過水量}}{\text{運転後の透過水量} - \text{運転初期の透過水量}} \right) \times 100$$

【0040】

【発明の効果】本発明による膜モジュールの洗浄方法は、ファウリング物質が沈着堆積した膜モジュールの、特に金属イオンと有機物が共存してファウリングとなっている膜モジュールの場合、膜を劣化させることなく膜モジュール性能を効果的に回復させることが可能になった。

★【図面の簡単な説明】

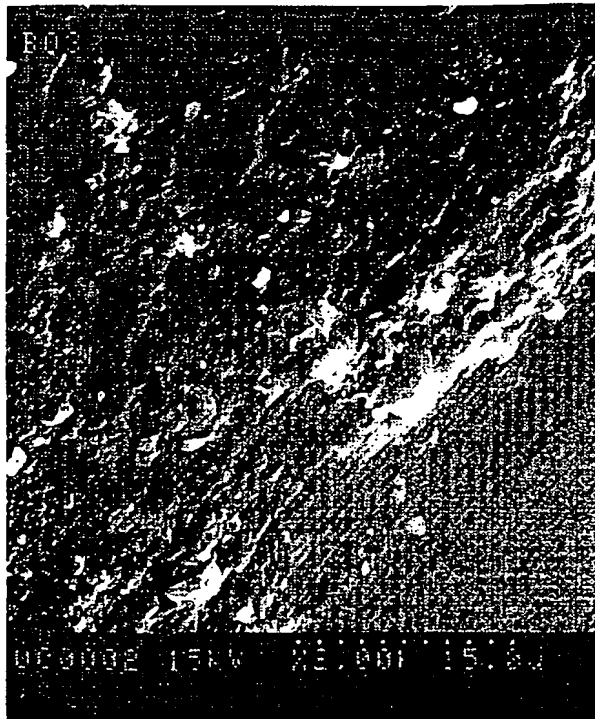
【図1】 本発明の洗浄方法による洗浄後の膜表面の走査型電子顕微鏡写真である。

【図2】 比較例4の洗浄方法による洗浄後の膜表面の走査型電子顕微鏡写真である。

【図3】 比較例5の洗浄方法による、洗浄後の膜表面の走査型電子顕微鏡写真である。

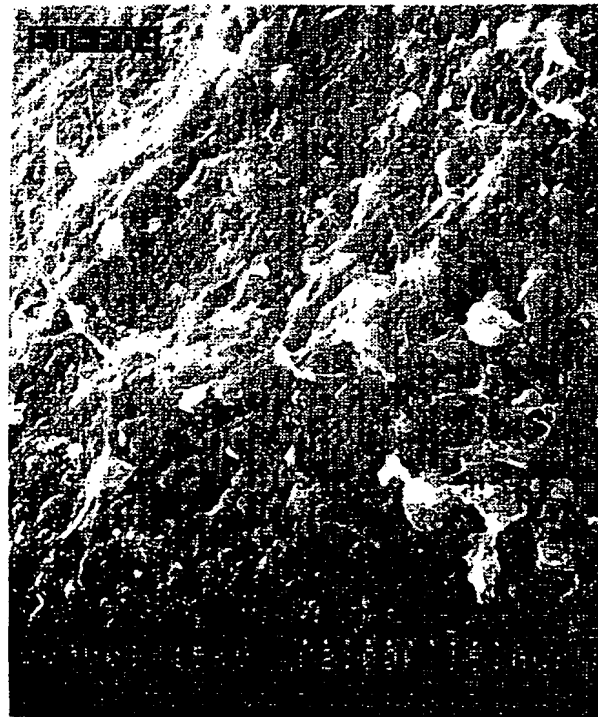
【図1】

図面代用写真



【図3】

図面代用写真



【図2】

図面代用写真



フロントページの続き(51)Int.Cl.⁸

B 0 1 D 71/68

C 0 2 F 1/44

識別記号

F I

B 0 1 D 71/68

C 0 2 F 1/44

H

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.